

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

20.10.2004

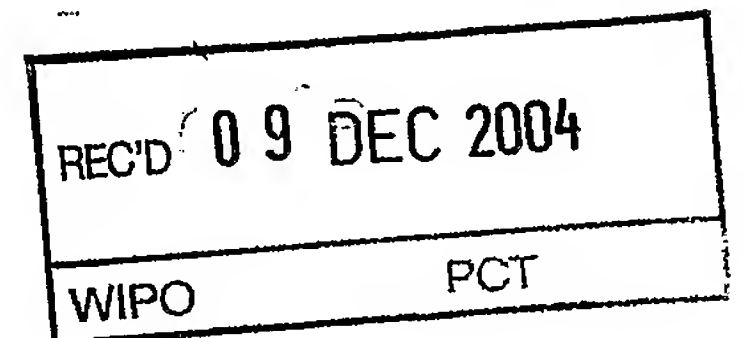
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 3月 1日  
Date of Application:

出願番号 特願2004-056245  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2004-056245]

出願人 住友チタニウム株式会社  
Applicant(s):

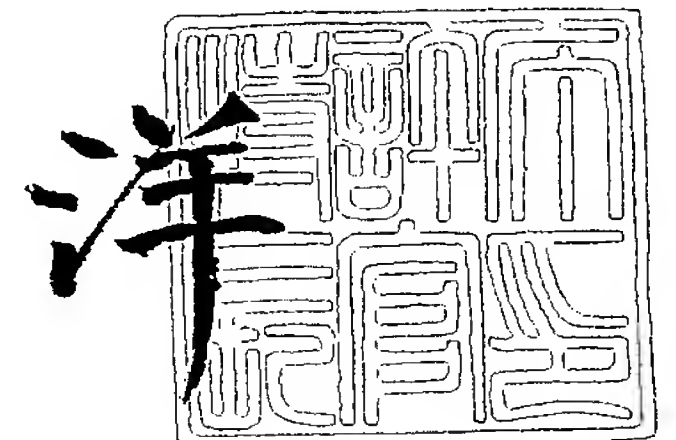


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P3460AP810  
【提出日】 平成16年 3月 1日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫殿  
【国際特許分類】 C22C 14/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 小笠原 忠司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 山口 誠  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 堀 雅彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 上西 徹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 竹村 和夫  
【特許出願人】  
    【識別番号】 397064944  
    【氏名又は名称】 住友チタニウム株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100123467  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 柳館 隆彦  
    【電話番号】 06-6201-3851  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 233527  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0216663

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

Ca による還元反応を用いた Ti 又は Ti 合金の製造方法であって、 $\text{CaCl}_2$  を含み且つ  $600^\circ\text{C}$  以下に保持した熔融塩中に Na を導入して Ca を生成する、Na 導入による Ca 生成工程と、 $\text{TiCl}_4$  を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中に生成された Ca と反応させることにより、前記熔融塩中に Ti 又は Ti 合金を生成する、還元反応による Ti 生成工程と、前記熔融塩中に生成された前記 Ti 又は Ti 合金を前記熔融塩から分離する Ti 分離工程とを含むことを特徴とする Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【請求項 2】

Na 導入による Ca 生成と還元反応による Ti 生成とを同一反応槽内で行なう請求項 1 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【請求項 3】

$\text{NaCl}$  を含む熔融塩の電気分解により Na を生成する電解工程を含み、該電解工程で生成された Na を前記熔融塩中に導入する請求項 1 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【請求項 4】

前記電解工程では、熔融塩を  $600^\circ\text{C}$  超に保持する請求項 3 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【請求項 5】

前記 Ti 又は Ti 合金から分離された熔融塩を前記電解工程へ供給する請求項 3 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【請求項 6】

前記電気分解に伴って副生する  $\text{Cl}_2$  ガスを  $\text{TiO}_2$  に反応させて  $\text{TiCl}_4$  を生成する塩化工程を含み、該塩化工程で生成された  $\text{TiCl}_4$  を前記 Ti 又は Ti 合金の生成反応に使用する請求項 3 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【請求項 7】

前記 Ti 又は Ti 合金から分離された熔融塩を前記電解工程へ供給する前に  $600^\circ\text{C}$  超に昇温して Na を生成し、生成した Na を分離除去した後に、前記熔融塩を電解工程へ導入する Na 分離工程を含む請求項 5 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【請求項 8】

前記 Na 分離工程は、前記 Ti 分離工程を兼ねる請求項 7 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【請求項 9】

前記  $\text{CaCl}_2$  を含む熔融塩は、 $\text{CaCl}_2$  及び  $\text{NaCl}$  を融点が  $600^\circ\text{C}$  以下となる比率で含む混合熔融塩である請求項 1 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【請求項 10】

前記混合熔融塩は、更に  $\text{KCl}$ 、 $\text{LiCl}$  及び  $\text{CaF}_2$  のうちの少なくとも 1 種を融点が  $600^\circ\text{C}$  以下となる比率で含む混合熔融塩である請求項 9 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【請求項 11】

前記  $\text{TiCl}_4$  を含む金属塩化物は、 $\text{TiCl}_4$  及び他の金属塩化物を含む混合物である請求項 1 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【請求項 12】

生成される Ti 又は Ti 合金は、粒径が平均で  $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$  の粉粒体である請求項 1 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【請求項 13】

前記 Ti 生成工程に使用される熔融塩中の Ca 濃度を  $0.01\%$  以上に管理する請求項

1 に記載の C a 還元による T i 又は T i 合金の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 Ca還元によるTi又はTi合金の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、 $TiCl_4$ を含む金属塩化物をCaにより還元処理して金属Ti又はTi合金を製造するCa還元によるTi又はTi合金の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属Tiの工業的な製法としては、 $TiCl_4$ をMgにより還元するクロール法が一般的である。このクロール法では、還元工程—真空分離工程を経て金属Tiが製造される。還元工程では、反応容器内でTiの原料である $TiCl_4$ がMgにより還元され、スポンジ状の金属Tiが製造される。真空分離工程では、反応容器内に製造されたスポンジ状の金属Tiから未反応のMg及び副生物である $MgCl_2$ が除去される。

【0003】

還元工程について詳しく説明すると、この工程では、反応容器内に溶融Mgを充填し、その液面に上方から $TiCl_4$ の液体を供給する。これにより、溶融Mgの液面近傍で $TiCl_4$ がMgにより還元され、粒子状の金属Tiが生成する。生成した金属Tiは逐次下方へ沈降する。これと同時に、溶融 $MgCl_2$ が液面近傍に副生するが、溶融 $MgCl_2$ の比重は溶融Mgの比重より大きい。この比重差のため、副生した溶融 $MgCl_2$ が下方に沈降し、代わりに溶融Mgが液面に現れる。この比重差置換により、液面に溶融Mgが供給され続け、反応が継続される。

【0004】

クロール法による金属Tiの製造では、高純度の製品を製造することが可能である。しかし、バッチ式であるために製造コストが嵩み、製品価格が非常に高くなる。その上、 $TiCl_4$ の供給速度を上げることが困難なことも、製造コストが嵩む原因の一つになっている。 $TiCl_4$ の供給速度が制限される理由としては次の3つが考えられる。

【0005】

クロール法での生産性を高めるには、Tiの原料である $TiCl_4$ の供給速度、即ち溶融Mgの液面への単位面積・単位時間あたりの供給量を増大させるのが有効である。しかし、供給速度を大きくしすぎると、溶融Mgの液面で起こる還元反応の奪熱が間に合わなくなるため、反応によって液面で生成された溶融 $MgCl_2$ の温度が上昇し、その比重が小さくなってMgの比重に近づく。このこともあって前述した比重差置換の速度が間に合わなくなり、液面に $MgCl_2$ が残ってこれに $TiCl_4$ が供給されるようになるため、 $TiCl_4$ の利用効率が下がる。その結果、供給原料が未反応の $TiCl_4$ ガスや $TiCl_3$ などの未反応生成ガス（これらを未反応ガスという）となって反応容器外へ排出される。また、未反応ガスの発生は容器内圧の急激な上昇を伴うために避ける必要がある。これらの理由から、Tiの原料である $TiCl_4$ の供給速度には限界がある。

【0006】

$TiCl_4$ の供給速度を大きくすると、液面より上方の容器内面におけるTi析出量が多くなる。還元反応が進むにつれて溶融Mgの液面を断続的に上昇させるため、容器上部内面における析出Tiが、還元反応の後半では溶融Mgに漬かり、Mg液面の有効面積が減少し、反応速度が低下する。これを抑えるために、 $TiCl_4$ の供給速度を制限し、容器上部内面におけるTi析出を抑制することが必要となる。容器上部内面におけるTi析出を抑制するための別の対策が特許文献1により提示されているが、十分ではない。

【0007】

【特許文献1】 特開平8-295995号公報

【0008】

クロール法では又、反応容器内の溶融Mg液の液面近傍だけで反応が行われるため、発熱エリアが狭い。そのため、高速で $TiCl_4$ を供給すると、冷却が間に合わなくなる。これも、 $TiCl_4$ の供給速度が制限される大きな理由である。



## 【0009】

TiCl<sub>4</sub> の供給速度に直接影響する問題ではないが、クロール法では、熔融Mg液の液面近傍でTiが粒子状に生成され、沈降する。しかし、熔融Mgの濡れ性（粘着性）のため、生成されたTi粉が凝集した状態で沈降し、沈降中にも熔融液の温度により焼結して粒成長し、反応容器外へ回収することが困難である。このため、連続的な製造が困難であり、生産性が阻害されている。Tiが反応容器内にスポンジチタンとしてバッチ方式で製造されるのはまさにこのためである。

## 【0010】

クロール法以外のTi製造方法に関しては、TiCl<sub>4</sub> の還元剤としてMg以外に例えばCaの使用が可能ながことが特許文献2に記載されている。そして、Caによる還元反応を用いたTi製造方法としては、反応容器内にCaCl<sub>2</sub> の熔融塩を保持し、その熔融塩中に上方から金属Ca粉末を供給して、熔融塩中にCaを溶解させると共に、下方からTiCl<sub>4</sub> ガスを供給して、CaCl<sub>2</sub> の熔融塩中で溶解CaとTiCl<sub>4</sub> を反応させる方法が特許文献3に記載されている。

## 【0011】

【特許文献2】 米国特許第2205854号明細書

## 【0012】

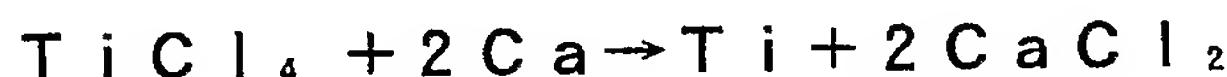
【特許文献3】 米国特許第4820339号明細書

## 【0013】

Caによる還元では、化学式1の反応により、TiCl<sub>4</sub> から金属Tiが生成され、それと共にCaCl<sub>2</sub> が副生する。CaはMgよりClとの親和力が強く、原理的にはTiCl<sub>4</sub> の還元剤に適している。特に、特許文献3に記載された方法では、Caを熔融CaCl<sub>2</sub> 中に溶解させて使用する。熔融CaCl<sub>2</sub> 中でのCa還元反応を利用すれば、クロール法のように反応容器内の還元剤の液面にTiCl<sub>4</sub> を供給する場合と比べて反応場が広がり、発熱領域も広がり冷却が容易になることから、Tiの原料であるTiCl<sub>4</sub> の供給速度を大幅に増大でき、生産性の大幅な向上を期待できる。

## 【0014】

## 【化1】



## 【0015】

しかしながら、特許文献3に記載された方法は、工業的なTi製造法としては成立し得ない。なぜなら、CaCl<sub>2</sub> の熔融塩中にCaを溶解させるために、金属Caの粉末を使用するからである。即ち、金属Caの粉末は極めて高価であるため、製造コストは、TiCl<sub>4</sub> の供給速度が制限されるクロール法よりも高価となるのである。加えて、反応性が強いCaは取り扱いが非常に難しく、このことも、Ca還元によるTi製造方法の工業化を阻害する大きな要因になっている。

## 【0016】

更に別のTi製造方法としては、特許文献4に記載されたオルソンの方法がある。これは、TiCl<sub>4</sub> を経由せず、TiO<sub>2</sub> をCaにより直接還元する酸化物直接還元法の一種である。酸化物直接還元法は高能率であるが、高純度のTiを製造するのには適さない。なぜなら、高価な高純度のTiO<sub>2</sub> を使用しなければならないからである。

## 【0017】

【特許文献4】 米国特許第2845386号明細書

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0018】

本発明の目的は、高純度の金属Ti又はTi合金を高能率に、しかも高価な還元剤を使用することなく経済的に製造することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0019】

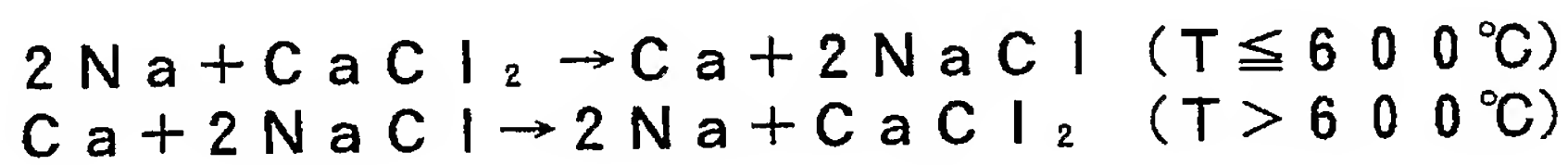
上記目的を達成するために、本発明者らは、 $TiCl_4$  のCa還元が不可欠であると考え、特許文献3に記載されたような $CaCl_2$ の熔融塩中に溶解するCaの利用を企画した。この場合、還元反応容器内では、前記した化学式1の反応の進行に伴い、熔融塩中のCaが消費され、これを補うために、特許文献3に記載された方法では、金属Caの粉末を還元反応容器内に供給し続ける必要がある。

## 【0020】

本発明者らは、Ca還元によるTi製造方法を工業的に確立するためには、還元反応で消費される熔融塩中のCaを経済的に補充する必要があると考え、その補充手段として、化学式2に示す可逆反応に着目した。

## 【0021】

## 【化2】



## 【0022】

即ち、還元によるTi製造方法の一つとしてハンター法がある。これは $TiCl_4$ をNaにより還元する方法である。Na及びNaClは反応性が低く、Ca及び $CaCl_2$ と比べて非常に取り扱いが簡単であり、NaClの電気分解及びこれによるNaの電解製造は既に工業的に確立した技術になっている。しかし、Na還元を用いたハンター法では、Na還元によりサブロクと呼ばれるTiの2価、3価の塩化物が生成する。このサブロクはTiの生成効率を下げるだけでなく、熔融塩中に溶解するため、熔融塩を電解で再使用するとサブロクの間で酸化還元反応が起こり、Naの生成効率（電流効率）が著しく低下する。このため、Naによる $TiCl_4$ の直接還元は困難であり、多段処理を余儀なくされるために、安価なTiを製造することは困難である。

## 【0023】

ところが、この金属Naを $CaCl_2$ に混入すると、化学式2に示す特徴的な可逆反応が起きることが、本発明者らによる調査から判明した。詳しく説明すると、Ca還元による金属Tiの製造方法においては、熔融塩として基本的に融点が $780^\circ C$ の $CaCl_2$ を用いる（特許文献3）。しかし、 $CaCl_2 - NaCl$ 、 $CaCl_2 - KCl$ といった2元系の熔融塩や、 $CaCl_2 - NaCl - KCl$ といった3元系の熔融塩のように、 $CaCl_2$ に対して他の塩、例えばNaCl、KCl、LiCl及び $CaF_2$ のうちの少なくとも1種を混合し、多元系熔融塩とすることにより、塩の融点が下がり、熔融塩の温度低下が可能になる。その結果、炉材の耐久性が増すと共に、炉材コストの低減が可能になり、更には液面からのCaや塩の蒸発の抑制も可能になる。

## 【0024】

これに加え、多元系の熔融塩のなかでも、 $CaCl_2$ にNaClを加えた混合熔融塩は、とりわけ特徴的である。図2は $CaCl_2$ とNaClの2元系混合熔融塩における混合比率と融点の関係を示している。 $CaCl_2$ の融点は単独では約 $780^\circ C$ である。一方、NaClの融点は単独では $800^\circ C$ 強である。しかし、これらを混合すると、融点が下がり、最低で約 $500^\circ C$ まで下がる。そして、NaClの混合比率が約20～45%の範囲で、混合塩の融点は $600^\circ C$ 以下となる。

## 【0025】

そして $CaCl_2 - NaCl$ 、 $CaCl_2 - NaCl - KCl$ のような $CaCl_2$ 及びNaClを含む多元系の混合熔融塩では、前記の化学式2に示すように、熔融塩の温度が $600^\circ C$ 超では飽和した金属がNaとして存在するが、 $600^\circ C$ 以下では飽和した金属がCaに代わるのである。この現象を利用し、 $CaCl_2$ を含む $600^\circ C$ 以下の熔融塩にNaを投入すると、NaがCaに代わり、そのCaが $CaCl_2$ に分散した熔融塩ができ、

その熔融塩中に  $TiCl_4$  を供給するならば、これが熔融塩中の溶解  $Ca$  により還元される。

#### 【0026】

つまり、 $600^{\circ}C$ 以下に保持された  $CaCl_2$  含有の熔融塩に  $Na$  を添加するならば、反応性が高い  $Ca$  を直接的に取り扱わずとも、 $Ca$  が  $CaCl_2$  に溶解した反応性の高い熔融塩が生成され、これによりサブロクを生じない  $Ca$  による  $TiCl_4$  の直接還元が可能になるのである。

#### 【0027】

本発明はかかる考察を基礎として開発されたものであり、 $Ca$  による還元反応を用いた  $Ti$  又は  $Ti$  合金の製造方法であって、 $CaCl_2$  を含み且つ  $600^{\circ}C$ 以下に保持した熔融塩中に  $Na$  を導入して  $Ca$  を生成する、 $Na$  導入による  $Ca$  生成工程と、 $TiCl_4$  を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中に生成された  $Ca$  と反応させることにより、前記熔融塩中に  $Ti$  又は  $Ti$  合金を生成する、還元反応による  $Ti$  生成工程と、前記熔融塩中に生成された前記  $Ti$  又は  $Ti$  合金を前記熔融塩から分離する  $Ti$  分離工程とを含む、 $Ca$  還元による  $Ti$  又は  $Ti$  合金の製造方法を要旨とする。

#### 【0028】

本発明の  $Ca$  還元による  $Ti$  又は  $Ti$  合金の製造方法においては、例えば熔融塩として熔融  $CaCl_2$  が反応槽内に保持される。但し、その熔融塩は融点が  $600^{\circ}C$ 以下となるように例えば  $NaCl$  との混合熔融塩とされる（図2参照）。この熔融塩に  $Na$  を投入すると、 $Na$  は  $Ca$  になり、しかも、その  $Ca$  は  $Na$  と異なり熔融塩 ( $CaCl_2$ ) 中に溶解した状態となる。そして、この状態で熔融塩中に例えば  $TiCl_4$  が供給されることにより、その  $TiCl_4$  が熔融塩中の溶解  $Ca$  により還元されて、粉状及び／又は粒状の金属  $Ti$  が生成され、生成された金属  $Ti$  を熔融塩から分離することにより、電解製造が容易な  $Na$  から、サブロクを生じない  $Ca$  による直接還元が行なわれることになる。なお、以下の説明では粉状及び／又は粒状の金属  $Ti$  を  $Ti$  粒と総称する。

#### 【0029】

かくして、金属  $Ca$  の補給なしに、しかも  $Ca$  の独立した取り扱いを要することなく、極めて経済的かつ効率的に金属  $Ti$  が還元製造されることになる。

#### 【0030】

加えて、熔融塩中での  $Ca$  還元による  $Ti$  粒の生成では、還元反応場が広がり、同時に発熱領域も広がる。更に、 $850^{\circ}C$ での蒸気圧は  $Mg$  が  $50\text{ mmHg}$  ( $6.7\text{ kPa}$ ) であるのに対し、 $Ca$  は  $2\text{ mmHg}$  ( $0.3\text{ kPa}$ ) と極めて小さい。この蒸気圧の違いのため、容器上部内面への  $Ti$  析出量は  $Mg$  に比べて  $Ca$  の方が格段に少ない。従って、本発明の  $Ca$  還元による  $Ti$  又は  $Ti$  合金の製造方法においては、 $TiCl_4$  供給速度の大幅増大も可能になる。

#### 【0031】

その上、 $Ca$  は  $Mg$  より濡れ性（粘着性）が劣る上に、析出  $Ti$  粒子に付着する  $Ca$  が  $CaCl_2$  に溶解するので、生成チタン粒子同士の凝集が少なく、焼結も圧倒的に少ない。このため、生成  $Ti$  を粉粒状態で反応容器外へ取り出すことができ、連続的な  $Ti$  製造操作も可能になる。

#### 【0032】

本発明の  $Ca$  還元による  $Ti$  又は  $Ti$  合金の製造方法においては、 $Na$  導入による  $Ca$  生成と、還元反応による  $Ti$  生成とを同一反応槽内で行なうことができる。これにより、設備構成が簡単になり、経済性がより一層向上する。

#### 【0033】

$Ca$  の生成に使用する  $Na$  は、 $NaCl$  を含む熔融塩の電気分解（電解工程）により生成することができる。 $Na$  の電解製造は既に確立した技術であり、経済性に優れる。 $Ti$  の生成に使用した後の熔融塩（例えば生成  $Ti$  から分離した熔融塩）を電解工程に導入するならば、熔融塩、 $Na$  といった  $Ca$  供給源の循環により、 $Ti$  又は  $Ti$  合金の製造をより経済的に行なうことができる。

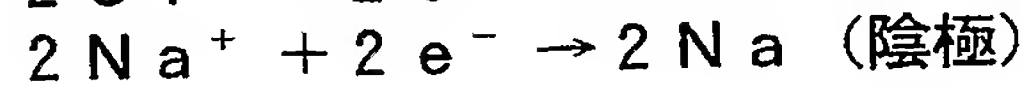
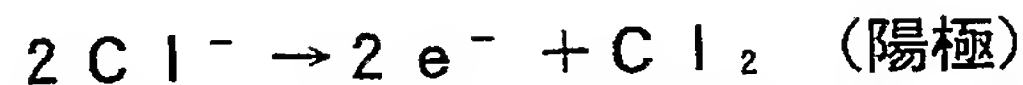


## 【0034】

Naの電解製造（電解工程）では、化学式3に示す反応によりNaが生成される。

## 【0035】

## 【化3】



## 【0036】

この電解工程で注意すべきことは、熔融塩の温度を600℃超に保持し、Naを生成することである。電解工程での熔融塩の温度が600℃以下であると、Caが生成する。電解工程でいま一つ注意すべき点は、陰極側に生成したNaや未反応の混入Naが、陽極側に生成したCl<sub>2</sub>と結合してNaClに戻るバックリアクションを防ぐことである。バックリアクションが発生すると、その現象に電解電流が消費されるため、電流効率が低下する。

## 【0037】

陰極側に生成したNaが、陽極側に生成したCl<sub>2</sub>と結合してNaClに戻るバックリアクションに対しては、電解槽に、槽内の熔融塩の流通を許容しつつ槽内を陽極側と陰極側に仕切り、且つ槽内の陰極側で生成したNaが陽極側へ移動を阻止する隔膜を設けるのが有効である。この隔膜は、反応槽内を陽極側から陰極側へ向かう熔融塩の一方向流と組み合わせるのが有効である。

## 【0038】

また、Ti生成に使用した後の熔融塩を電解工程へ導入する場合、熔融塩に含まれる未反応のCaが電解工程へ混入するおそれがある。未反応のCaが電解工程（600℃超）へ混入すると、そのCaがNaに戻り、陽極側に生成したCl<sub>2</sub>と結合してNaClに戻るバックリアクションが発生する。これに対しては、Tiの生成に使用した後の熔融塩を電解槽へ導入する前に、電解槽の外で一旦600℃超に昇温するのである。そうすると、熔融塩中の未反応溶解金属が、熔融塩に溶解するCaから熔融塩に溶解し難いNaに変り、Naの分離除去が可能となる。そして、そのNaの分離除去の後に熔融塩を電解槽へ導入するならば、未反応Naの混入及びこれによるバックリアクションが防止される。

## 【0039】

電解工程でも熔融塩の温度は600℃超に保持されるので、Na分離工程で熔融塩の温度を600℃超に加熱しても、経済性が特に悪化するということはない。

## 【0040】

熔融塩中へのTiCl<sub>4</sub>の供給形態としては、TiCl<sub>4</sub>を熔融塩中へガス状態で直接供給するのが、熔融塩中のCaに対するTiCl<sub>4</sub>の接触効率が低いことから特に好ましいが、TiCl<sub>4</sub>液の供給も可能であり、更には熔融塩の液面にTiCl<sub>4</sub>液体やガスを供給することも可能である。

## 【0041】

そして更に、TiCl<sub>4</sub>の供給に関して、TiCl<sub>4</sub>のCa還元法では、Mg還元によるクロール法と比べて、次のような興味ある事実も判明した。

## 【0042】

Mg還元を用いるクロール法では、熔融Mg液の液面にTiCl<sub>4</sub>の液体を供給するが、過去には反応場の拡大を狙って熔融Mg液の液中にTiCl<sub>4</sub>のガスを供給することも考えられた。しかし、前述したとおり、Mgの蒸気圧が大きいため、供給ノズルへMg蒸気が侵入し、TiCl<sub>4</sub>と反応して供給管を閉塞させてしまう。また、熔融塩中にTiCl<sub>4</sub>のガスを供給しても、ノズル閉塞の問題は依然として残る。なぜなら、供給管の閉塞頻度は低下するが、TiCl<sub>4</sub>のバブリングにより熔融物が攪拌され、供給ノズルに熔融Mgが到達する場合があるからである。そして何よりも、熔融塩中にTiCl<sub>4</sub>を供給しても、その熔融塩中にMgが溶解しないため、熔融塩中ではTi析出反応が起こりにくい

## 【0043】

これに対し、 $TiCl_4$  のCa還元法では、熔融塩中に $TiCl_4$  のガスを供給する場合に供給ノズルの閉塞が発生しにくい。このため、熔融塩中への $TiCl_4$  ガスの供給が可能となる。ノズルが閉塞しにくい理由としては、熔融Caの蒸気圧が小さいことの関与も考えられる。

## 【0044】

即ち、 $TiCl_4$  のCa還元法である本発明のTi又はTi合金の製造方法においては、 $TiCl_4$  のガスや液体を熔融塩中へ直接供給するのが好ましく、ガス状態での供給が特に好ましいが、実際の操業上もこの供給形態が問題なく可能なのである。また、熔融塩の液面に $TiCl_4$  の液体やガスを供給することを妨げないが、これらの供給形態も問題なく可能である。

## 【0045】

熔融塩中に生成したTi粒の取り扱いに関しては、反応槽内で熔融塩から分離することも可能であるが、その場合はバッチ方式となる。生産性を高めるためには、生成Tiが粒子状で得られることを利用して、熔融塩と共に反応容器外へ抜き取り、容器外で熔融塩からのTi粒の分離を行うのがよい。機械的な圧縮による絞り操作などにより、Ti粒を熔融塩から簡単に分離することができる。

## 【0046】

電気分解で生成された $Cl_2$  の取り扱いについては、これをCと $TiO_2$  に反応させて $TiCl_4$  を生成し、これを反応容器内でのTiの生成反応に使用するのが好ましい。

## 【0047】

Tiの原料に関しては、基本的に $TiCl_4$  を使用するが、 $TiCl_4$  と他の金属塩化物とを混合して使用することで、Ti合金を製造することも可能である。 $TiCl_4$  も他の金属塩化物も同時にCaにより還元されるため、この方法によってTi合金粒を製造することができるのである。

## 【0048】

生成されるTi又はTi合金のサイズについては、平均粒径で $0.5 \sim 50 \mu m$ が好ましい。なぜなら、この粒サイズで生成したTi又はTi合金は、熔融塩と一緒に流動させることが可能であり、反応槽からの取り出しが容易であるからである。即ち、 $0.5 \mu m$ 未満では、熔融塩とTi又はTi合金を分離することが困難であり、 $50 \mu m$ 超では、反応槽からTi又はTi合金を熔融塩と一緒に取り出すことが困難である。

## 【0049】

このようなサイズのTi又はTi合金を生成するためには、Ti生成工程に使用される熔融塩中のCa濃度を $0.01\%$ 以上に管理するのが有効である。このCa濃度が $0.01\%$ 未満であると、Tiが生成されずにサブロクが生成し、Ti生成効率を低下させることになる。Ca濃度の上限については熔融塩の組成及び温度により決まる。Ca濃度の特に好ましい範囲は $0.3\%$ 以上である。この濃度であれば局所的なCa濃度の低下が生じても安定してTiが生成され、サブロクの生成によるTi生成効率の低下は生じない。

## 【発明の効果】

## 【0050】

本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法は、 $TiCl_4$  を還元する方法であるので、高純度の金属Ti又はTi合金を製造できる。その還元剤にCaを使用し、特に、 $CaCl_2$  を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、その熔融塩中のCaに $TiCl_4$  を含む金属塩化物を反応させて熔融 $CaCl_2$  液中にTi粒又はTi合金粒を生成させるので、Tiの原料である $TiCl_4$  の供給速度を増大できる。更にTi粒又はTi合金粒を生成することにより、連続的な製法を可能にする。そして何よりも、取り扱いが容易なNaからCaを生成し熔融塩に溶解させるので、高価な金属Caの補充はもとより、取り扱いが難しいCaの操作さえも不要にする。これらにより、高純度の金属Ti又はTi合金を能率よく経済的に製造できる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0051】

以下に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図1は本発明の一実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。

## 【0052】

本実施形態では、Naの導入によりTiを生成する反応槽1と、生成したTiを分離する分離槽2と、Naを生成する電解槽3とが使用される。

## 【0053】

反応槽1は、熔融塩としてCaCl<sub>2</sub>とNaClの混合熔融塩を保持しており、より具体的には、融点が600℃以下になる比率で混合されたCaCl<sub>2</sub>とNaClの混合熔融塩を、その融点以上、且つ600℃以下の温度で保持している。反応槽1の内部は、隔壁4によりNa導入側と原料導入側とに底部を残して分離されている。

## 【0054】

反応槽1では、槽内のNa導入側に熔融Naが導入され、原料導入側の熔融塩中にTiの原料であるガス状のTiCl<sub>4</sub>が分散して注入される。熔融塩の温度が600℃以下であることにより、導入されたNaは熔融塩中のCaCl<sub>2</sub>と反応してCaを生成する。そのCaは熔融塩に溶解し、反応性の高いCaが溶解したCaCl<sub>2</sub>を生成する(化学式2)。

## 【0055】

そして、反応槽1内の原料導入側では、その熔融塩中に供給されるTiCl<sub>4</sub>が、熔融塩中の溶解Caで還元されることにより、粒子状の金属Tiが生成される。生成されたTi粒は比重差により逐次、原料導入側の底に溜まる。

## 【0056】

反応槽1内の原料導入側の底に溜まるTi粒は、その底に存在する熔融塩と共に、反応槽1から逐次抜き出され、分離槽2へ導入される。分離槽2では、反応槽1から熔融塩と共に抜き出されたTi粒が、熔融塩から分離される。具体的には、そのTi粒を圧縮して熔融塩を絞り取る。得られたTi粒は溶解されTiインゴットとされる。

## 【0057】

分離槽2では又、槽内の熔融塩の温度が600℃超に保持される。反応槽1から抜き出される熔融塩は使用済みであり、Caを消費されてはいるものの、若干量の未反応Caを含んでいる。分離槽2での熔融塩の温度が600℃超に保持されることにより、未反応のCaが、熔融塩に溶解し難いNaになり、熔融塩上に浮上分離する(化学式2)。分離したNaを反応槽1内のNa導入側へ戻すことにより、熔融塩中の未反応Caが、Naとして分離除去される。

## 【0058】

Ti粒及びNaが分離された熔融塩は電解槽3に導入される。電解槽3では、分離槽2と同様に熔融塩が、Naを生成する600℃超に保持されており、これにより熔融塩中のNaClからNaが電解製造される。即ち、熔融塩中のNaClが陽極5と陰極6の間で電気分解され、陽極5の側でCl<sub>2</sub>ガスが発生し、陰極6の側でNaが生成される。

## 【0059】

電解槽3の内部は、隔膜7により陽極側と陰極側に分離されている。分離槽2からの熔融塩は、電解槽3内に導入される。隔膜7は、熔融塩の陽極側から陰極側への流動を許容しつつ、陰極6の側で生成したNaが陽極5の側に移動するのを阻止する。

## 【0060】

ここで、電解槽3内の陽極側に導入される熔融塩中にNaが混入していると、そのNaが陽極側で発生するCl<sub>2</sub>ガスと反応してバックリアクションが発生する。しかるに、本実施形態では、分離槽2でTi粒と共に熔融塩中の未反応CaがNaの形で熔融塩中から除去されている。よって、未反応のNaが電解槽3内の陽極側に混入することによるバックリアクション及びこれによる電流効率の低下が防止される。

## 【0061】



つまり、ここにおける分離槽 2 は、Ti 分離工程と Na 分離工程を兼ねる構成になっており、反応槽 1 から抜き出した熔融塩を電解槽 3 へ導入する前に、熔融塩中の未反応 Ca を事前に Na に変えて除去することにより、合理的、経済的な操業を可能にする。分離槽 2 で熔融塩から分離された Na は反応槽 1 内の Na 導入側へ返送され、ここで 600℃以下に温度管理されることにより Ca に戻り、還元反応に再使用される。

#### 【0062】

一方、電解槽 3 内の陽極側で発生した  $Cl_2$  ガスは塩化工程へ送られる。塩化工程では、 $TiO_2$  が C と共に塩化处理されることにより、Ti の原料である  $TiCl_4$  が生成される。生成された  $TiCl_4$  は反応槽 1 に導入され、Ca 還元による Ti 粒の生成に循環使用される。副生する  $CO_2$  は系外へ排出される。

#### 【0063】

このように、本実施形態では、反応槽 1 内で熔融塩中の溶解 Ca 還元による Ti 粒の生成が行なわれる。Ti 粒の生成に伴って消費される Ca は、取り扱いの容易な Na の形で反応槽 1 内に補充される。このため、固体 Ca の補充も取り出しも行わず、Ca 還元による高品質な Ti 粒が、連続的かつ経済的に製造される。

#### 【0064】

しかも、その Na は、使用済みの熔融塩を電解槽 3 で電気分解することにより製造され、循環使用されるので、外部からの Na の補充さえも必要としない。従って、経済性が特に優れる。

#### 【0065】

更に、分離槽 2 では、Ti 分離と共に Na 分離も行なわれ、電解槽 2 への Na の混入が防止されると共に、電解槽 3 内では、陰極側で生成する Na が陽極側へ流入する事態が回避される。これらのために、電解槽 3 でのバックリアクションが効果的に防止され、高い電流効率が確保される。

#### 【0066】

更に又、反応槽 1 では、熔融塩の温度が 600℃以下と低温に保持されているので、炉材の寿命が延び、炉材コストの低減も可能となる。Ca は Mg と比べて反応性が高く、量産では Ca に長期間耐える炉材の開発が重要な技術課題であるが、600℃以下という低温還元により熔融塩の操業温度が下がり、炉材に対する負荷が軽減されるので、この課題の解決に向けて大きな進展が期待できるのである。

#### 【0067】

なお、分離槽 2 内の熔融塩の温度を、反応槽 1 と同じ 600℃以下にすることも当然可能である。

#### 【0068】

分離槽 2 及び電解槽 3 で熔融塩の温度を 600℃超に管理する場合、上限温度としては熱効率及び炉材の耐久性の点から 800℃以下が望ましい。一方、熔融塩の温度を 600℃以下に管理する場合の下限温度は使用塩の融点であり、槽内での温度分布が存在することを考慮すると融点+20℃が特に好ましい。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0069】

【図 1】本発明の一実施形態を示す金属 Ti 製造装置の構成図である。

【図 2】 $CaCl_2$  と  $NaCl$  の混合熔融塩における混合比率と融点の関係を示すグラフである。

#### 【符号の説明】

#### 【0070】

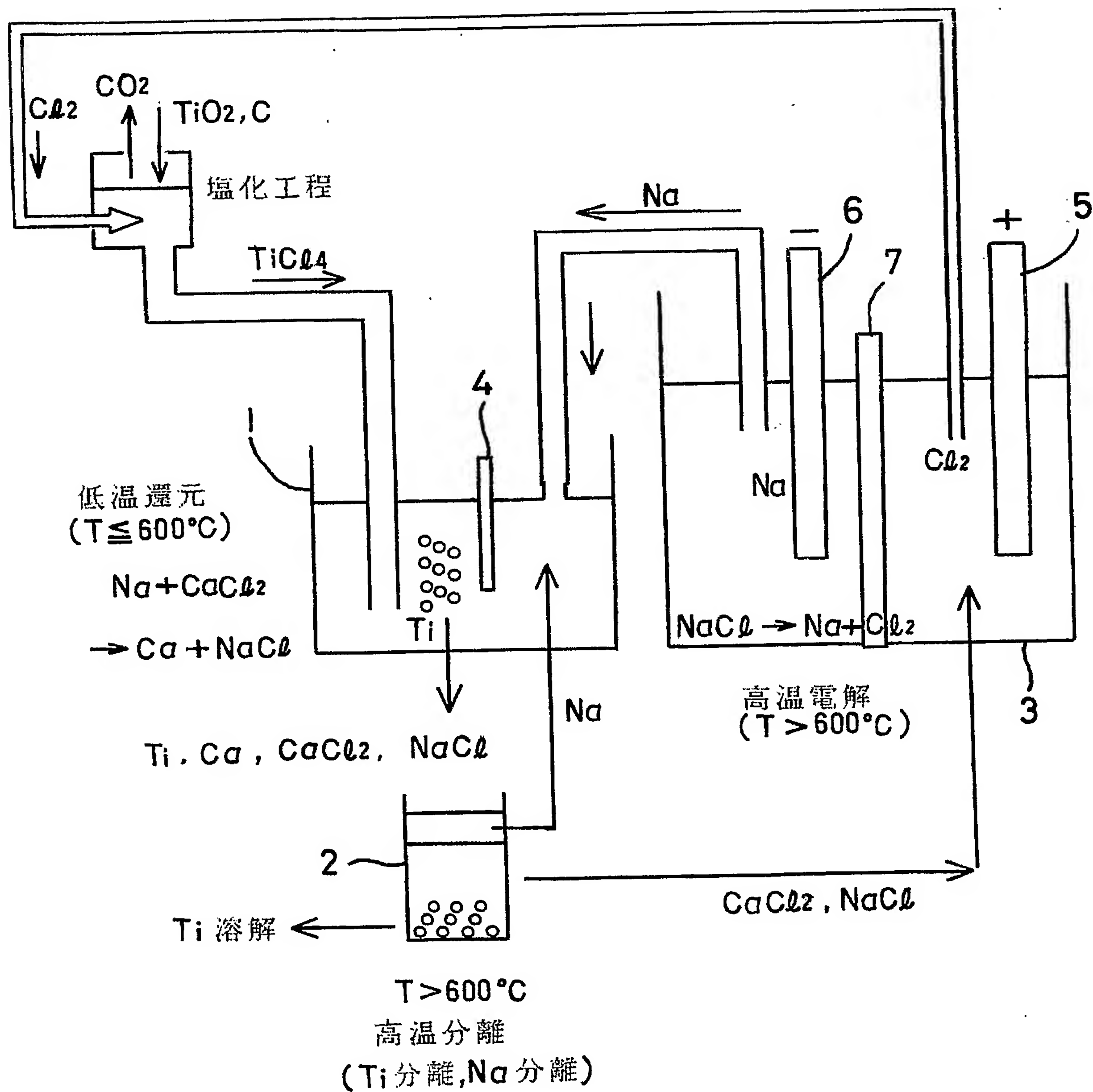
- 1 反応槽
- 2 分離槽
- 3 電解槽
- 4 隔壁
- 5 陽極



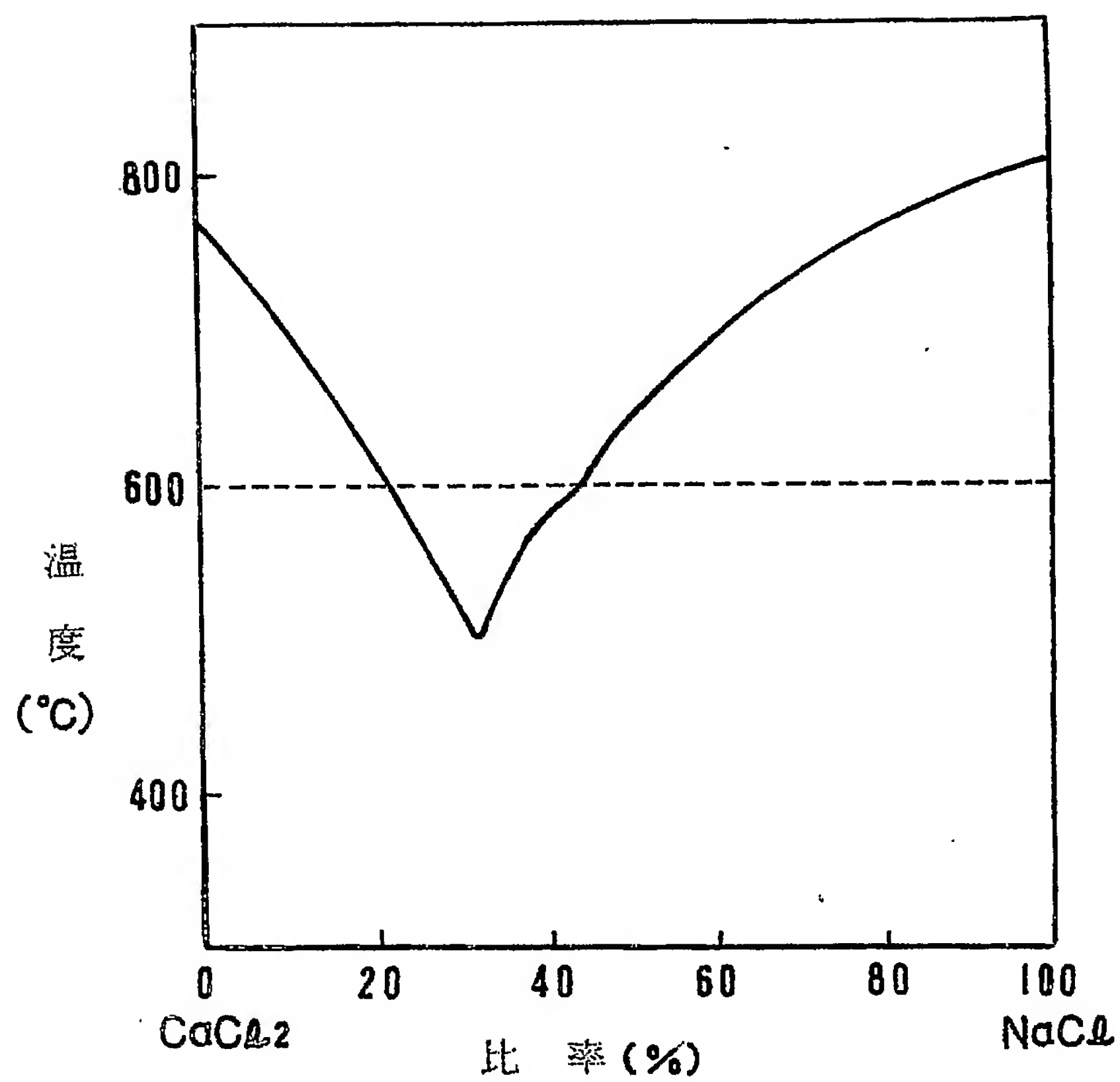
6 陰極  
7 隔膜

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】  $TiCl_4$  を  $Mg$  により還元するクロール法より、高能率に金属  $Ti$  を製造する。

【解決手段】  $CaCl_2$  及び  $NaCl$  を含む混合熔融塩を反応槽 1 内に  $600^\circ C$  以下の温度で保持する。反応槽 1 内に  $Na$  を導入すると共に、 $Ti$  原料である  $TiCl_4$  を導入する。反応槽 1 内に導入された  $Na$  は  $Ca$  になって熔融塩中に溶解し、熔融塩中に導入された  $TiCl_4$  を還元することにより、 $Ti$  粒が生成する。生成した  $Ti$  粒は熔融塩と共に分離槽 2 へ導入され、 $Ti$  粒及び  $Na$  が熔融塩から分離される。残った熔融塩は電解槽 3 へ導入され、 $600^\circ C$  以上の高温電解により  $Na$  を生成する。生成した  $Na$  は反応槽 1 に戻され、反応槽 1 で消費される  $Na$  を補充する。 $600^\circ C$  を臨界点とする熔融塩の温度変化による可逆反応を利用して、反応性の高い  $Ca$  を直接的に使わず、扱い易い  $Na$  を循環使用することにより、 $Ca$  還元による  $Ti$  製造を経済的に行う。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 5 6 2 4 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 9 7 0 6 4 9 4 4 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 月 1 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

兵庫県尼崎市東浜町 1 番地

氏 名

住友チタニウム株式会社